

⑫ 公開特許公報(A)

平3-225767

⑮ Int. Cl.³H 01 M 8/02
8/06

識別記号

R
R

庁内整理番号

9062-5H
9062-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)10月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 内部改質形燃料電池

⑯ 特 願 平2-21675

⑰ 出 願 平2(1990)1月30日

⑱ 発 明 者 平 井 千 賀 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
中央研究所内⑱ 発 明 者 言 上 佳 秀 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
中央研究所内⑱ 発 明 者 松 村 光 家 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

内部改質形燃料電池

2. 特許請求の範囲

電解質層を介在して対向する燃料ガス側電極と酸化ガス側電極を有する単電池、及び燃料ガス側電極に対向して設ける燃料ガス流路と酸化ガス側電極に対向して設ける酸化ガス流路とを分離するセパレータ板を交互に積層するものにおいて、上記燃料ガス流路が、上記燃料ガス側電極に面する第1の流路と上記燃料ガス側電極から隔離された第2の流路とからなり、第1の流路には電解質と化学反応性がない物質を充填し、第2の流路には少なくとも改質触媒を充填したことを特徴とする内部改質形燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

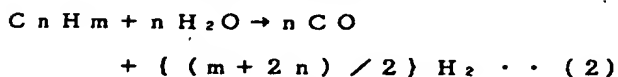
〔産業上の利用分野〕

この発明は、内部改質形燃料電池に関し、特にその長寿命化に関するものである。

〔従来の技術〕

第2図は、例えば特開昭62-186471号公報に示された従来の内部改質形電池の一実施例の一部を示す縦断面図である。図において、(1)は電解質層、(2)は燃料ガス側電極、(3)は電解質層(1)を介在して燃料ガス側電極(2)と対向する酸化ガス側電極、(4a)は燃料ガス側電極(2)を支持し且つ発生した電流を通過せしめる燃料ガス側集電板、(4b)は酸化ガス側電極(3)を支持し且つ発生した電流を通過せしめる酸化ガス側集電板、(5a)、(5b)はそれぞれ燃料ガス流路及び酸化ガス流路を形成するための燃料ガス側流路形成材及び酸化ガス側流路形成材、(6)は燃料ガス側電極(2)に対向して設ける燃料ガス流路(7)と、酸化ガス側電極(3)に対向して設ける酸化ガス流路(8)とを分離するセパレータ板、(9)は改質触媒、(10)は改質触媒(9)と燃料ガス側電極(2)の間に配置され、燃料ガスに含まれる電解質または電解質から生成した物質を燃料ガスから除去する機能を有する電解質除去物質である。

次に、動作について説明する。炭化水素またはアルコール類・スチームを主成分とする燃料ガスが矢印B方向から供給され、酸素と二酸化炭素を主要成分とする酸化ガスが矢印A方向から供給されて、十字流形式でそれぞれ燃料ガス流路、酸化ガス流路に導入される。燃料ガス中の炭化水素は改質触媒(9)の作用により下式(1)、(2)、(3)に示すように水素及び一酸化炭素を主成分とする燃料ガスに副生する熱エネルギーを直接利用する。



式(1)、(2)、(3)に示す反応に従い、燃料ガス流路内で生成した水素・一酸化炭素及び矢印Aで供給された酸化ガス中の酸素・二酸化炭素はそれぞれ燃料ガス側集電板(4a)酸化ガス

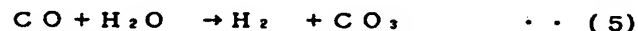
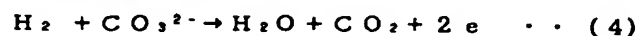
側、供給された炭化水素のほとんどが改質される。

ここで、改質触媒(9)は例えばアルミナ、マグネシアを主成分とする担体上に触媒としての活性を有するニッケルを担持させたものである。一般にこのような改質触媒(9)は電解質の汚染に対して弱く、微量の電解質に汚染されることにより触媒としての活性が大幅に低下する。この例では、電解質層(1)に保持されている例えば Li_2CO_3 や K_2CO_3 などの電解質または例えば LiOH や KOH などの電解質から生成した物質が、蒸気または飛沫の形で改質触媒を汚染し、改質触媒(9)の活性を低下せしめることを防ぐため、改質触媒(9)と電極(2)との間に電解質除去物質(10)を配置している。

また、第3図は、特開平1-122569号公報に示された従来の内部改質形電池の他の実施例の一部を示す斜視図である。図において、(5a)は燃料ガス流路を形成するための燃料ガス流路形成材、(7a)は燃料ガス側電極に面している第

1の燃料ガス流路、(7b)は燃料ガス流路形成材(5a)によって燃料ガス側電極から隔離されている第2の燃料ガス流路を示す。(9)は改質触媒、(10)は電解質除去物質である。改質触媒(9)及び電解質除去物質(10)は燃料ガス側電極から隔離された第2の燃料ガス流路(7b)に充填されているため、電解質または電解質より生成した物質を含んだ燃料ガスは、第1の燃料ガス流路(7a)より第2の燃料ガス流路(7b)に、燃料ガス側流路形成材(5a)が備えた穿孔部を通じて供給され、電解質除去物質(10)により電解質を除去された後改質触媒(9)に供給される。

燃料ガス側電極



酸化ガス側電極



これらの化学・電気化学反応を通して燃料ガスの持っている化学エネルギーが電気エネルギーと副生する熱エネルギーとに変換される。さきに述べたように副生する熱エネルギーのほとんどがガス流路内において炭化水素の分解の反応熱に利用され、大幅な熱効率の改善をもたらす。これが内部改質方式の特徴の一つとなっている。

またそれと同時に、改質されたガスが燃料電極で利用されるため、(1)(2)式の反応が右側に進み、内部改質形燃料電池では、炭化水素の電池運転温度における平衡以上に改質率の向上が起

こり、供給された炭化水素のほとんどが改質される。

[発明が解決しようとする課題]

従来の内部改質形燃料電池は以上のように構成されているので、第2図のように燃料ガス流路のうち電極に面する部分に電解質除去物質(10)が配置されている場合、電解質除去物質によって、電解質または電解質から生成した物質が燃料ガスより除去され、電極からの電解質の蒸発を促進す

るという問題点があった。第2図で電解質除去物質(10)が充填されている部分にかわりに改質触媒(9)が充填されている場合も同様で、電解質を取り込む性質のある改質触媒によって、電解質の蒸発が促進される。

次に、第3図のように、燃料ガス流路のうち電極に接する部分が空隙の流路になっている場合、空隙に燃料ガスが過大に流れ、燃料の分配にアンバランスを生じやすい。それを避けるため第1の燃料ガス流路(7a)及び第2の燃料ガス流路(7b)に例えば均等に燃料ガスを供給できるような流路構成を採るとすると、第1の燃料ガス流路の流路径を少なくとも0.5mm以下にする必要があるが、このような形状のコルゲート板を製作することは難しく、また高価になるという欠点がある。また、空隙内の燃料ガス流量が少ないと、流路内が層流になり燃料ガス側電極と燃料ガス流路の間のガス交換が不十分になることがあるが、これを避けるためには流路内のガス流れに乱れを生じさせることが望ましい。

て、反応ガスの交換を促進する。燃料ガスが供給部から下流に流れるに従って、第2の流路に充填された改質触媒によって改質されたガス、及び電極で使用されたガスは、混合されつつ第1及び第2の流路に適切な割合で流れるので、均一かつ十分に改質反応及び電池反応を進行させることができる。

【実施例】

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第1図において、(1)は電解質層、(2)は燃料ガス側電極、(3)は酸化ガス側電極、(4a)は燃料ガス側集電板、(4b)は酸化ガス側集電板、(5a)は燃料ガス流路形成材、(5b)は酸化ガス流路形成材、(7a)は燃料ガス側電極に面している第1の燃料ガス流路、(7b)は燃料ガス流路形成材(5a)によって燃料ガス側電極から隔離されている第2の燃料ガス流路、(8)は酸化ガス流路、(9)は改質触媒、(11)は非反応性物質である。改質触媒(9)は第2の燃料ガス流路(7b)に、非反応性物質(1

この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、電解質の蒸発による電池特性の劣化を防ぎつつ、電池内で均一かつ十分に改質反応及び電池反応を進行させることが可能な内部改質形燃料電池を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

この発明に係る内部改質形燃料電池は、燃料ガス流路が、燃料ガス側電極に面する第1の流路と燃料ガス側電極から隔離された第2の流路とからなり、第1の流路には電解質との化学反応性がない物質を充填し、第2の流路には少なくとも改質触媒を充填したものである。

【作用】

この発明に於いて、燃料ガス流路は電極と面する第1及び電極から隔離された第2の流路に分けられている。これらの流路の流路抵抗の差は第1の流路に充填された電解質に対し化学的に反応性がない物質(以下、非反応性物質と称す)によって制御されている。また、保持された非反応性物質は、燃料ガス流路内のガス流れに乱れを起こし

1)は第1の燃料ガス流路(7a)に充填されている。

次にこの一実施例による、非反応性物質(11)を備えた内部改質形燃料電池の動作について説明する。炭化水素またはアルコール類を主成分とする燃料ガスのうち、第2の燃料ガス流路(7b)に流れ込んだガスは、充填された改質触媒(9)の作用により、式(1)、(2)、(3)に従い水素、一酸化炭素を主成分とする燃料ガスへの変質が進み、下流のガス流路に流入する。第1の燃料ガス流路(7a)に流入した燃料ガスの変質は進まないが、ここでは上流で変質された水素・一酸化炭素を含むガスが燃料電極で電池反応に利用され、さらに下流の燃料ガス流路へ供される。第1の燃料ガス流路(7a)及び第2の燃料ガス流路(7b)の下流には、別の第1の燃料ガス流路(7a)及び第2の燃料ガス流路(7b)が位置しており、下流側の第1の流路及び第2の流路においても同様に改質反応・電池反応にガスが利用される。上流側の燃料ガス流路より流出したガス

が、下流において第1の燃料ガス流路(7a)及び第2の燃料ガス流路(7b)に流出する量の比率は、第1の燃料ガス流路(7a)に充填された、非反応性物質(11)の充填率によって制御することができる。第3図に示される従来例のように第1の燃料ガス流路が空隙の場合、第1の燃料ガス流路(7a)及び第2の燃料ガス流路(7b)に例えば均等に燃料ガスを供給できるような流路構成を採るとすると、適する形状のコルゲート板を製作することは難しく、また高価になるという欠点があったのに比べ、この発明によれば非常に簡単な構造により同様の効果を得ることができる。このように燃料ガスの第1・第2の流路への分配を制御することによって、改質反応を均一化でき、温度分布の小さい内部改質形燃料電池が得られる効果がある。

また、内部改質形燃料電池においては、燃料ガスが改質された後、すぐに電池反応に供されることによって改質率の向上が起こることが特徴の一つであることはすでに述べたが、この方法を利用

の条件下で8wt%以上であったのと比較して十分小さく、電解質と非反応性の物質としての使用に適している。また、Niなどの金属も、第1の流路に充填する物質として用いることができる。

このように、簡単な電池部材構成で、燃料ガスの高い改質率を可能にするとともに、電解質または電解質から生成した物質による汚染による改質触媒の活性低下を防止し、且つ電解質のロスを抑え、長期に安定して運転できる。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば、燃料ガス流路が、燃料ガス側電極に面する第1の流路と燃料ガス側電極から隔離された第2の流路とからなり、第1の流路には電解質との化学反応性がない物質を充填し、第2の流路には少なくとも改質触媒を充填したので、電解質の蒸発による電池特性の劣化を防ぎつつ、電池内で均一かつ十分に改質反応及び電池反応を進行させることが可能な内部改質形燃料電池が得られる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

し燃料ガスの流れを制御することによって、燃料ガスの高い改質率を可能にすることができる。さらに、燃料ガス流路内のガス流れに乱れを起こして、反応ガスの交換を促進する。

また、燃料ガス流路の電極側に充填した物質が、電解質と反応しないので、電極から蒸発した電解質または電解質から生成した物質がその場で直接燃料ガスより除去されず、電解質の蒸発を促進することがない。

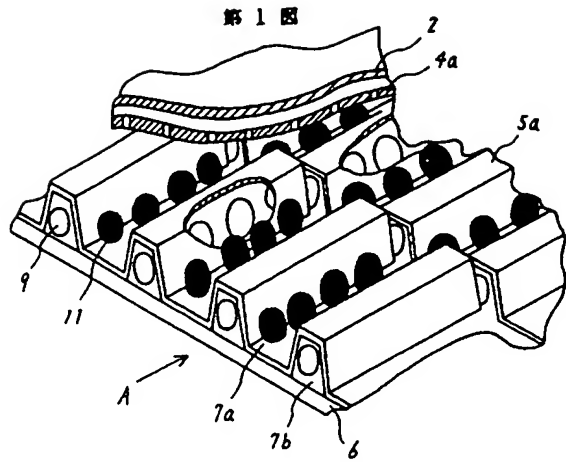
ここで、電解質と化学反応性を持たない物質の例として、セラミックスでは例えばMgOや低比表面積の $LiAlO_2$ 、 Al_2O_3 を挙げることができる。これらの物質の粉末をペレット状あるいはディスク状に成型した後、焼成することによって、第1の流路に充填するのに適した材料を得ることができる。このようにして得られたMgOペレットを第1の燃料ガス流路(7a)に配置したところ、約2000時間後の付着電解質量は0.05wt%以下であり、例えばNi、 $\gamma-Al_2O_3$ を主成分とする改質触媒の付着電解質量が、同様

第1図はこの発明の一実施例による内部改質形燃料電池の要部を一部を切り欠いて示す斜視図、第2図は従来の内部改質形燃料電池の要部を示す縦断面図、第3図は別の従来の内部改質形燃料電池の要部を示す斜視図である。

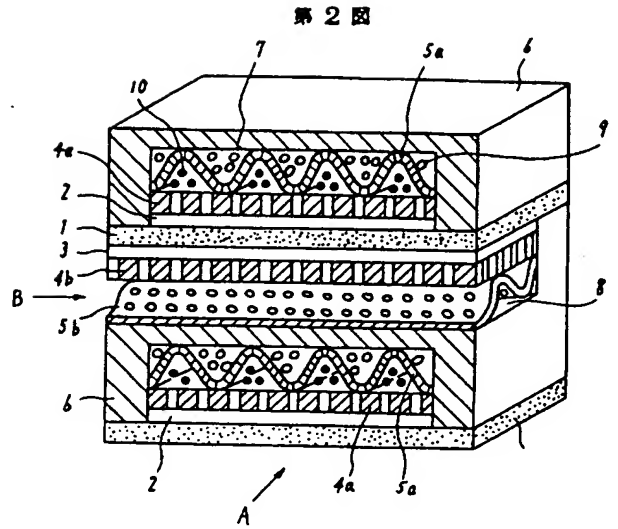
(1)・・・電解質層、(2)・・・燃料ガス側電極、(3)・・・酸化ガス側電極、(4a)・・・燃料ガス側集電板、(4b)・・・酸化ガス側集電板、(5a)・・・燃料ガス流路形成材、(5b)・・・酸化ガス流路形成材、(6)・・・セパレータ板、(7)・・・燃料ガス流路、(7a)・・・第1の燃料ガス流路、(7b)・・・第2の燃料ガス流路、(8)・・・酸化ガス流路、(9)・・・改質触媒、(10)・・・電解質除去物質、(11)・・・非反応性物質、A・・・燃料ガス流れ方向、B・・・酸化ガス流れ方向。

なお、各図中同一符号は同一または相当部分を示す。

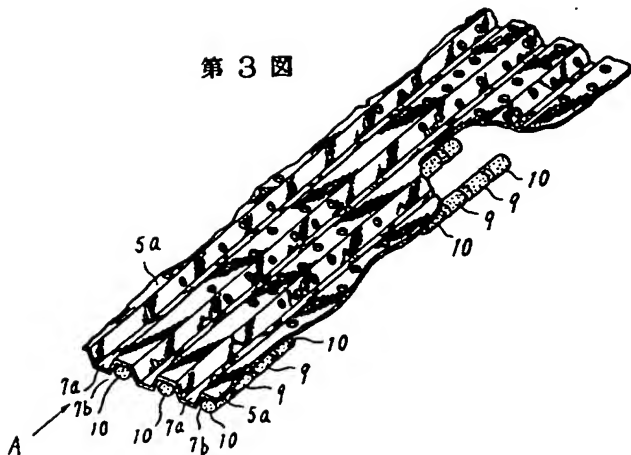
代理人 大 岩 増 雄



- A: 燃料ガス供給方向
 2: 燃料ガス側電極
 4a: 燃料ガス側集電板
 5a: 燃料ガス流路形成材
 6: セパレータ板
 7a: 第1の燃料ガス流路
 7b: 第2の燃料ガス流路
 9: 改質触媒
 11: 非反応性物質



第3図



手続補正書(自発)

平成 2 年 10 月 26 日



特許庁長官殿

平

1. 事件の表示 特願昭 2-21675 号

2. 発明の名称

内部改質形燃料電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
 名称 (601) 三菱電機株式会社
 代表者 志岐守哉

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
 三菱電機株式会社内
 氏名 (7375) 弁理士 大岩増雄
 (連絡先03(213)3421特許部)

方式
 審査



5. 補正の対象

(1) 図面 (第1図)

1 通

明細書の発明の詳細な説明の欄および図面

以 上

6. 補正の内容

(1) 明細書第 8 頁第 8 行の「二酸化酸素」を「二酸化炭素」に訂正する。

(2) 同第 8 頁第 9 行の「燃料ガスに」の次に「変質される。この反応は全体としては吸熱反応であり、燃料電池で」を挿入する。

(3) 同第 4 頁第 7 行の「CO₂」を「CO」に訂正する。

(4) 同第 9 頁第 11 行の「(3)は酸化ガス側電極、」を削除する。

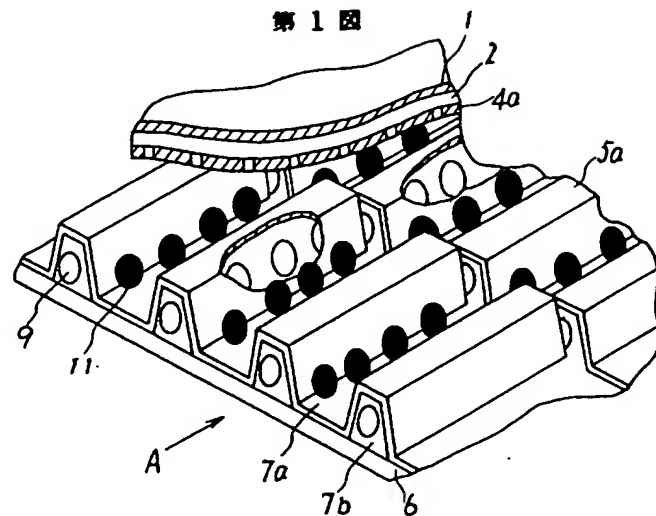
(5) 同第 9 頁第 12 行～第 18 行の「(4b)は酸化ガス側集電板、」を削除する。

(6) 同第 9 頁第 18 行～第 14 行の「(5b)は酸化ガス流路形成材、」を削除する。

(7) 同第 9 頁第 18 行の「(8)は酸化ガス流路、」を削除する。

(8) 図面の第1図を別紙のとおり訂正する。

7. 添付書類の目録



- A: 燃料ガス供給方向
 2: 燃料ガス側電極
 4a: 燃料ガス側集電板
 5a: 燃料ガス流路形成材
 6: セパレータ板
 7a: 第1の燃料ガス流路
 7b: 第2の燃料ガス流路
 9: 改質触媒
 11: 非反応性物質